

STYRENE-BASED RESIN COMPOSITION

Publication number: JP10310670

Publication date: 1998-11-24

Inventor: TANAKA HITOSHI; IGUCHI TOMOSHI

Applicant: DAICEL CHEM

Classification:

- **international:** C08L23/08; C08L25/04; C08L33/02; C08L33/12;
C08L23/00; C08L25/00; C08L33/00; (IPC1-7):
C08L25/04; C08L23/08; C08L33/02; C08L33/12

- **European:**

Application number: JP19970119468 19970509

Priority number(s): JP19970119468 19970509

[Report a data error here](#)

Abstract of JP10310670

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a styrene-based resin composition that can give moldings having excellent persistent antistatic effect, good appearance and excellent impact strength, by compounding a rubber-modified styrene-based resin with a potassium-containing ethylene/unsaturated carboxylic acid copolymer ionomer, a styrene-based thermoplastic elastomer and an ethylene/methyl methacrylate copolymer. **SOLUTION:** The rubber-modified styrene-based resin is exemplified by an acrylonitrile/butadiene rubber/styrene copolymer. The ethylene/unsaturated carboxylic acid copolymer ionomer is desirably one having a structure derived by neutralizing part or all of the carboxyl groups of an ethylene/unsaturated carboxylic acid random copolymer with potassium ions and having a potassium ion content in the range of 0.4-4 mol/kg. The thermoplastic styrene elastomer used is desirably a block copolymer of styrene with e.g. butadiene. The ethylene/ methyl methacrylate copolymer is desirably one containing 10-50 wt.% methyl methacrylate.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-310670

(43)公開日 平成10年(1998)11月24日

(51)Int.Cl.[®]

C 08 L 25/04
23/08
33/02
33/12

識別記号

F I

C 08 L 25/04
23/08
33/02
33/12

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平9-119468

(22)出願日

平成9年(1997)5月9日

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鶴橋町1番地

(72)発明者 田中 仁

兵庫県姫路市形町的形775-39

(72)発明者 井口 智志

兵庫県姫路市網干区新在家1367-21-504

(74)代理人 弁理士 古谷 驚 (外3名)

(54)【発明の名称】 スチレン系樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 水洗しても優れた帯電防止効果が失われず、層状剥離、外観不具合を防止し、耐衝撃性の良好なスチレン系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (a)ゴム変性スチレン系樹脂、(b)カリウムをイオン源とするエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー、(c)スチレン系熱可塑性エラストマー、(d)エチレン・メチルメタクリレート共重合体とを必須の構成成分とすることを特徴とするスチレン系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ゴム変性スチレン系樹脂、(b) カリウムをイオン源とするエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー、(c) スチレン系熱可塑性エラストマー、(d) エチレン・メチルメタクリレート共重合体とを必須の構成成分とすることを特徴とするスチレン系樹脂組成物。

【請求項2】 (a) ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、(b) カリウムをイオン源とするエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー1～15重量部、(c) スチレン系熱可塑性エラストマー1～10重量部、(d) エチレン・メチルメタクリレート共重合体1～10重量部である請求項1記載のスチレン系樹脂組成物。

【請求項3】 (a) ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、(b) カリウムをイオン源とするエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー3～10重量部、(c) スチレン系熱可塑性エラストマー1～5重量部、(d) エチレン・メチルメタクリレート共重合体1～5重量部である請求項1又は2に記載の記載のスチレン系樹脂組成物。

【請求項4】 (b) アイオノマー中のカリウムイオン含有量は、アイオノマー1kgあたり0.4～4モルの範囲にあり、カリウムによる中和度が60モル%以上である請求項1～3のいずれか1項に記載のスチレン系樹脂組成物。

【請求項5】 (c) スチレン系熱可塑性エラストマーがスチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体である請求項1～4のいずれか1項に記載のスチレン系樹脂組成物。

【請求項6】 さらに(e) アニオン性界面活性剤を含有する請求項1～5のいずれか1項に記載のスチレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スチレン系樹脂組成物に関し、特に成形品外観に優れ、かつ物性バランスも良好であり、帯電防止性が持続するスチレン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチックは、一般に電気絶縁性が高いために摩擦などにより帯電しやすく、そのためゴミやほこりが付着して成形品表面の外観を損ねたり、あるいは電子機器の誤動作を生じるなどの欠点を有している。

【0003】このような欠点を改良するために、従来、いろいろな界面活性剤からなる帯電防止剤を樹脂に練り込むなどして、プラスチック製の成形品の帯電を防止する方法がとられているが、低分子量の界面活性剤は成形品表面の水洗あるいは布拭き等の処理を施すことにより除かれてしまうため、短期間の使用により帯電防止効果

が失われるという問題があった。

【0004】また、アルカリ金属をイオン源とするエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーは非常電性に優れていることが知られており、かかる非常電性アイオノマーを重合体に配合して、重合体組成物の帯電を防止することも知られている。しかしかかる組成物の表面抵抗率は温度依存性が大きく、特に低温度雰囲気における帯電防止効果は不十分であった。

【0005】以上のような問題点を解決する手段として特開平8-134295号公報には、分子内に水酸基を3個以上持つ分子量400以下の化合物をアルカリ金属アイオノマーに配合し、これを樹脂に練り込む方法が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記特開平8-134295号公報の方法は、低温度雰囲気においても良好な帯電防止効果が得られ、また持続性にも優れるものの、その成形品は層状剥離を起こしやすいために外観を損なうという問題を有し、さらに衝撃強度が低いという問題を有している。

【0007】このような現状から本発明の目的は、優れた帯電防止効果が持続し、層状剥離による外観不具合を防止し、良好な耐衝撃性を有するスチレン系樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、(a) ゴム変性スチレン系樹脂に(b) カリウムをイオン源とするエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーと(c) スチレン系熱可塑性エラストマーと(d) エチレン・メチルメタクリレート共重合体とを配合することにより、外観不具合を防止することができ、衝撃強度に優れ、かつ帯電防止性を持続させることが出来るスチレン系樹脂組成物が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のスチレン系樹脂組成物は、(a) ゴム変性スチレン系樹脂、(b) カリウムをイオン源とするエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー、(c) スチレン系熱可塑性エラストマー、(d) エチレン・メチルメタクリレート共重合体とを必須の構成成分とすることを特徴とする。(a) ゴム変性スチレン系樹脂に(b) カリウムをイオン源とするエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー、(c) スチレン系熱可塑性エラストマー及び(d) エチレン・メチルメタクリレート共重合体を併用することにより、成形品外観性に優れ、物性バランスも良好であり、帯電防止性が持続するスチレン系樹脂組成物を得ることが出来る。

【0010】以下に本発明を具体的に説明する。本発明に用いられるゴム変性スチレン系樹脂(a)としては、

アクリロニトリル/ブタジエン系ゴム/ステレン共重合体、メチルメタクリレート/ブタジエン系ゴム/ステレン共重合体、アクリロニトリル/エチレン・プロピレン系ゴム/ステレン共重合体、アクリロニトリル/アクリル系ゴム/ステレン共重合体、ブタジエン系ゴム/ステレン共重合体等が挙げられる。

【0011】本発明で用いられる(b)カリウムをイオン源とするエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーは、エチレン・不飽和カルボン酸ランダム共重合体のカルボキシル基の一部もしくは全てがカリウムイオンで中和された構造のものである。エチレン・不飽和カルボン酸ランダム共重合体としてはエチレン成分が60～95重量%、特に70～90重量%、不飽和カルボン酸成分が5～40重量%、特に10～30重量%、その他の不飽和单量体成分が0～30重量%、特に0～20重量%の割合で共重合されているのが好ましい。かかる共重合体は、高温高圧下、各重合成分をランダム共重合することによって得ることができる。また、アイオノマーの中の不飽和カルボン酸成分としては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、無水マレイン酸等が挙げられる。アイオノマー中のカリウムイオン含有量は、非常電性の観点から、アイオノマー1kgあたり0.4～4モル、好ましくは0.6～2モルの範囲にあることが望ましい。また、カリウムによる中和度(2種以上のアイオノマーを使用する場合は平均中和度)が60モル%以上、特に70モル%以上のものを使用するのがよい。本発明におけるアイオノマー成分には、帯電防止性能や加工性を改良するための可塑剤、例えばポリオキシアルキレンポリオール、グリセロールやトリメチロールプロパン等の多価ヒドロキシ化合物などが、重合体成分100重量部当たり、0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の範囲で添加されてもよい。添加量が0.1重量部より少なくなると、帯電防止性の改良効果が充分出ない。また20重量部よりも多くなると、配合物の調整が困難となり、またブリードによる表面汚染が起こり易くなり好ましくない。

【0012】本発明で用いられる(c)ステレン系熱可塑性エラストマーは、芳香族ビニル单量体と共にジエン单量体からなるブロック共重合体、又は共役ジエン单量体部分が部分的に水素添加されたブロック共重合体である。ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル单量体としては、ステレンが最も好ましく、また共役ジエン单量体としては、1,3-ブタジエン、イソブレン等を好ましいものとして挙げることができる。ブロック共重合体のブロック構造は、芳香族ビニル单量体からなる重合体ブロックをSで表示し、共役ジエン及び/又はその部分的に水素添加された単位からなる重合体ブロックをBで表示する場合、SB、S(BS)_n (但し、nは1～3の整数)、S(BSB)_m (但し、mは1～2の整数)のリニアーブロック共重合体や、(SB)_pX (但し、p

は3～6の整数、Xは四塩化ケイ素、四塩化スズ、ポリエポキシ化合物等のカップリング剤残基)で表示されるB部分を結合中心とする星状(スター)ブロック共重合体であることが好ましい。なかでもSBの2型、SBSの3型、SBSBの4型のリニアーブロック共重合体が好ましい。特に本発明に用いられる(c)ステレン系熱可塑性エラストマーとしては、ステレン・ブタジエン・ステレンブロック共重合体であることが好ましい。ブロック共重合体中のブタジエン含有量は、30～80重量%であり、好ましくは50～70重量%である。ブタジエン含有量が30～80重量%の範囲内にあることにより、ステレン系樹脂とアイオノマー樹脂との界面にこのブロック共重合体が存在して、両樹脂の相容性を高めることができる。

【0013】本発明で用いられる(d)エチレン・メチルメタクリレート共重合体は、メチルメタクリレートの含有量が好ましくは10～50重量%であり、より好ましくは20～40重量%である。メチルメタクリレート(MMA)の含有量が10～50重量%の範囲内にあることにより、アイオノマー樹脂の表面近傍への配位を高めることができる。

【0014】本発明における(a)ゴム変性ステレン系樹脂成分と(b)カリウムをイオン源とするエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーと(c)ステレン系熱可塑性エラストマーと(d)エチレン・メチルメタクリレート共重合体との好ましい配合比率は、(a)成分100重量部に対して、(b)成分が1～15重量部、(c)成分が1～10重量部、(d)成分が1～10重量部である。より好ましい配合比率は、(a)成分100重量部に対して、(b)成分が3～10重量部、(c)成分が1～5重量部、(d)成分が1～5重量部である。(b)成分が1重量部より少なくなると帯電防止効果が充分でなく、15重量部より多くなるとステレン系樹脂が本来有する剛性や成形加工性等の特性が損なわれると共に、吸湿の増大に伴う発泡現象が現れ易くなる。(c)成分が1重量部より少くなると耐衝撃性の改良効果が充分でなく、また層状剥離が生じ易くなり、10重量部より多くなるとステレン系樹脂が本来有する剛性や成形加工性等の特性が損なわれる。(d)成分が1重量部より少くなると帯電防止効果が充分でなく、10重量部より多くなると耐衝撃性が悪くなる。

【0015】本発明においては、更に、(e)アニオン性界面活性剤を含有することにより、一層優れた帯電防止性能を有するステレン系樹脂組成物を得ることができる。アニオン性界面活性剤の代表的なものとして、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エチル塩、高級アルコールリン酸エチル塩等を挙げることができ、これらは一種又は二種以上併用して用いることができる。添加量は(a)ゴム変性ステレン系樹脂100重量部に対し、0.5～5重量部、

好ましくは1～3重量部である。0.5重量部より少ないと帶電防止性の改良効果が少なく、5重量部より多くなるとブリードによる表面汚染が起こり易くなる。

【0016】本発明のスチレン系樹脂組成物は、通常用いられる混合方法、例えばロール、バンパリー・ミキサー、ヘンシェルミキサー、単軸押出機、二軸押出機等による混合によって製造することができる。

【0017】本発明のスチレン系樹脂組成物には、更に必要に応じて公知の酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、難燃剤、発泡剤、染顔料等を適宜配合することができる。

【0018】

【実施例】以下に本発明の実施例を示して、具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0019】実施例1～4、比較例1～3

(a) ゴム変性スチレン系樹脂、(b) カリウムをイオン源とするエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー、(c) スチレン系熱可塑性エラストマー、(d) エチレン・メタクリレート共重合体、(e) アニオン性界面活性剤とを、表1、表2に示す割合で二軸押出機を用い、シリンダー温度200°Cで溶融混練りし、ペレット化した。ついで射出成形機にて各試験片を成形し、それぞれの試験片について物性などの評価を行なった。各物性値の評価などは以下に示す方法により行なった。

【0020】(1) 表面固有抵抗率

射出成形により作製したテストピース(120×120×2mm)のゲートと反対側の表面固有抵抗率を、成形後1時間以内に23°C、55%RH恒温恒湿室内で、三菱油化製高抵抗抵抗率計(HIRESTA-IP)により測定した。また成形後、23°C、55%RHの条件で24時間状態調節後、洗剤(商品名:ママレモン)を数滴加えた水道水につけ、表面をスポンジで10回擦り、水道水及び蒸留水でテストピースを洗い、エアで水滴を吹き飛ばした後、さらに23°C、55

%RHの恒温恒湿室内に一日間放置後、ゲートと反対側の表面固有抵抗率を測定した。

【0021】(2) 成形品外観

上記試験片の外観を目視で観察し、表面の肌荒れの有無を判定した。肌荒れがなく外観の良好なものを○、肌荒れを起こしているものを×とした。

【0022】(3) 成形品の層状剥離

上記試験片の端を折り曲げ、層状剥離がないものを○、層状剥離があるものを×とした。

【0023】(4) デュポン衝撃強度

射出成形により作製した厚さ2mm試験片を23°C、50%RHで24時間エージングした後、その試験片に先端Rが1/4のポンチを乗せ、荷重の異なる重りを所定の高さから落下させ50%破壊を生じる衝撃エネルギー(kg cm)として算出した。

【0024】(5) アイソット衝撃強度

ASTM D-256(ノッチ付き、1/4インチ厚み)に準拠して測定した。

【0025】使用原料

(a) ゴム変性スチレン系樹脂としてダイセル化学工業(株)製ダイセルスチロールR81(耐衝撃性ポリスチレン)、(b) カリウムをイオン源とするエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーとしてエチレン・メチルメタクリル酸共重合体(メタクリル酸12.5重量%)の82%中和カリウム塩(金属カチオン含有量1.2モル/kg(アイオノマー))91重量%とグリセロール9重量%からなるアイオノマー組成物、(c) スチレン系熱可塑性エラストマーとして日本合成ゴム(株)製SBSグレードTR2003(ゴム含有量53重量%)、(d) エチレン・メチルメタクリレート共重合体として住友化学工業(株)製アクリフトWM403(MMA含有量38重量%)及び(e) アニオン性界面活性剤としてヘキストジャパン(株)製SAS93を用いた。

【0026】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
(a) スチレン系樹脂(部)	100	100	100	100
(b) アイオノマー(部)	4	5	6	7
(c) エラストマー(部)	2	3	3	3
(d) 共重合体(部)	3	3	3	2
(e) 界面活性剤(部)	1	1	1	1
表面固有抵抗率(Ω/□)				
成形直後	6.2×10^{11}	4.7×10^{11}	5.3×10^{10}	1.3×10^{10}
水洗後	7.4×10^{11}	5.4×10^{11}	5.1×10^{10}	8.5×10^9
アイソット衝撃強度(kg·cm/cm)	5.7	5.4	4.7	4.1
デュポン衝撃強度(kg·cm)	42	35	25	10
成形品外観(肌荒れ)	○	○	○	○
成形品の層状剥離	○	○	○	○

(c)エラストマーはSBSエラストマーを示し、(d)共重合体はエチレン・メチルメタクリレート共重合体を示し、(e)界面活性剤はアニオン性界面活性剤を示す。)

【0027】

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3
(a) エチレン系樹脂(部)	100	100	100
(b) アイオノマー(部)	5	5	5
(c) エラストマー(部)	0	3	0
(d) 共重合体(部)	0	0	3
(e) 界面活性剤(部)	1	1	1
表面固有抵抗率(Ω/□)			
成形直後	5.2×10^{10}	7.1×10^{13}	2.2×10^{10}
水洗後	4.3×10^{10}	6.5×10^{13}	1.3×10^{10}
アイソット衝撃強度(kg·cm/cm)	1.5	5.7	1.9
デュポン衝撃強度(kg·cm)	0.5	40	0.5
成形品外観(肌流れ)	×	○	×
成形品の層状剥離	×	○	×

((c)エラストマーはSBSエラストマーを示し、(d)共重合体はエチレン・メチルメタクリレート共重合体を示し、(e)界面活性剤はアニオン性界面活性剤を示す。)

【0028】表1が示すように、実施例1～4により得た試料は、いずれも低い固有抵抗率を有し、水洗後でもその効果は変わらず、さらにいずれも高い衝撃強度と共に、優れた成形品外観を有している。

【0029】これに対して、表2が示すように、比較例1及び3の(c)スチレン系熱可塑性エラストマーが添加されない場合は、成形品に層状剥離が生じ、耐衝撃強度が非常に低くなる。

【0030】また、比較例2の(d)エチレン・メチルメタクリレート共重合物が添加されない場合は、水洗後の帶電防止性能は低下しないが、成形条件などにより帶電防止性能が大きく変動する。さらに比較例3の(c)スチレン系熱可塑性エラストマーが添加されない場合は、固有抵抗率が低くなり、良好な帶電防止性能を示すが、衝撃強度は向上しない。

【0031】従って、(a)ゴム変性スチレン系樹脂、

(b)アイオノマー、(c)スチレン系熱可塑性エラストマー、(d)エチレン・メチルメタクリレート共重合体のいずれの成分が欠けても、本発明の所期の目的は達成出来ない。さらに(e)アニオン性界面活性剤を加えることにより、帶電防止性能をより一層優れたものとすることが出来る。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、(a)ゴム変性スチレン系樹脂に(b)カリウムをイオン源とするエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー、(c)スチレン系熱可塑性エラストマー及び(d)エチレン・メチルメタクリレート共重合体を併用することにより、帶電防止剤の使用に伴う層状剥離及び外観劣化を防止し、帶電防止性能、機械的強度に優れたスチレン系樹脂組成物を提供することが出来る。